



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88108198.1

[51] Int.Cl⁴
C07C 69/743

[43] 公开日 1989年6月7日

[22] 申请日 88.11.26

[30] 优先权

[32] 87.11.27 [33] DE [31] P3740840.2

[71] 申请人 先灵公司

地址 联邦德国柏林

[72] 发明人 彼得·韦格纳 哈特穆特·约皮恩

冈特·霍姆堡格

阿尼姆·克恩

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 王 巍 杨 钢

C07C103/737 C07D233/54

C07D277/20 C07D307/26

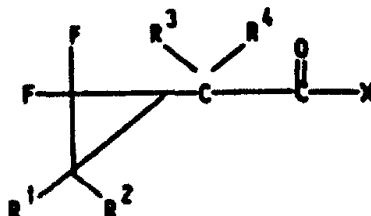
C07D213/26 A01N 53/00

说明书页数: 32 附图页数:

[54] 发明名称 2,2-二氟环丙基乙烷衍生物的制备方法及其作为杀虫剂的用途

[57] 摘要

本发明提供下面通式 I 的新的 2,2-二氟环丙基乙烷衍生物及其制备方法。本发明的化合物能用作杀虫剂,尤其能杀昆虫和螨,其中 A, B 和 R¹⁻⁵ 具有说明书中给出的定义。

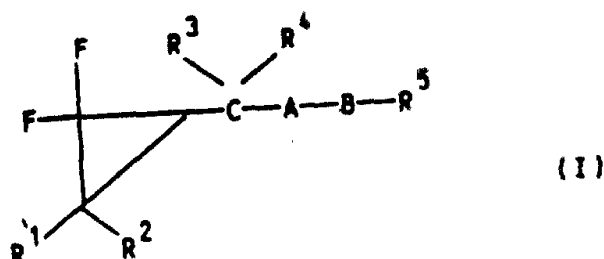


(I)

<20>

权 利 要 求 书

1. 一种杀虫的和杀螨的组合物，该组合物包括通式I的2,2-二氟环丙基乙烷衍生物：



其中：

R^{1-4} 可以相同或不同，它们是氢、 C_{1-6} 烷基或卤素，

R^5 是氢、碱金属或相应等价的二价金属、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、卤代 C_{1-10} 烷基、 C_{3-6} 环烷基、 C_{1-3} 烷基 C_{3-6} 环烷基、 C_{3-6} 环烷基 C_{1-6} 烷基、卤代 C_{3-6} 环烷基 C_{1-6} 烷基、萘烷基、2,3-二氢化茛基、金刚烷基、金刚烷基甲基、二氟环丙基乙氧基 C_{1-10} 烷基、二氟环丙基乙氧基萘烷基、二氟环丙基氧基 C_{1-3} 烷基 C_{3-6} 烷基、苯基 C_{1-6} 烷基、苯基 C_{2-6} 链烯基、卤代苄基、 C_{1-4} 烷基苄基、 C_{1-3} 烷氧苄基 C_{1-6} 烷基、苄氧基苄基、 α -氟基苄氧基苄基、 α - C_{1-3} 烷苄氧基苄基、乙氧基-(α -三氟甲基)苄基、卤代苄基(环丙基) C_{1-3} 烷基、卤代苄氧基 C_{1-6} 烷基、萘基 C_{1-6} 烷基、甲噻唑基 C_{1-6} 烷基、三(二氟环丙基甲基氧基甲基)甲基、三(C_{4-8} 环烷基)甲锡烷基、可以被下列一个或多个取代基任意取代的芳基，这些取代基如 C_{1-20} 烷基、卤代 C_{1-6} 烷基、 C_{1-16} 烷氧基、卤代 C_{1-6} 烷氧基、苯基 C_{1-6} 烷基、苯基 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-10} 环烷氧基、卤代 C_{3-10} 环烷氧基、 C_{3-6} 环烷基烷氧基、卤代 C_{3-6} 环烷基烷氧基、 C_{2-6} 链烯氧基、卤代 C_{2-6} 链烯氧基、 C_{2-6} 炔氧基、卤代 C_{2-6} 炔氧基、烷磺酰氧基、烷苯磺酰氧基、卤代烷磺酰氧基。苯基、卤素、氨基、氰基、羟基、硝基、芳氧基、杂芳氧基、卤芳氧基、芳氨基、卤

芳氨基、 C_{1-6} 烷氧羰基、 C_{1-6} 烷氧羰甲基、卤代 C_{1-6} 烷氧羰基、 C_{1-2} 烷二氧基、 C_{1-6} 烷硫基、卤代 C_{3-6} 环烷基烷氨基、卤代 C_{3-6} 环烷基烷氧基、 C_{1-6} 烷氨基或二 C_{1-6} 烷氨基等，以及能被卤素、 C_{1-3} 烷基或卤代 C_{1-3} 烷基任意取代的杂芳基或基团 $CONHR^B$ ，其中 R^B 是氢、 C_{1-6} 烷基或被下列一个或多个基团任意取代的苯基，这些取代基如 C_{1-6} 烷基、卤代 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、卤代 C_{1-6} 烷氧基、苯基 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-10} 环烷氧基、卤代 C_{3-10} 环烷氧基、 C_{3-6} 环烷基烷氧基、卤代 C_{3-6} 环烷基烷氧基、 C_{2-6} 链烯氧基、卤代 C_{2-6} 链烯氧基、 C_{2-6} 炔氧基、卤代 C_{2-6} 炔氧基、烷磺酰氧基、卤代烷磺酰氧基、苯基、卤素、氨基、氰基、羟基、硝基、芳氧基、卤代芳氧基、芳氨基、卤代芳氨基、 C_{1-6} 烷氧羰基、卤代 C_{1-6} 烷氧羰基、 C_{1-2} 烷二氧基、 C_{1-6} 烷硫基、卤代 C_{3-6} 环烷基烷氨基、 C_{1-6} 烷氨基或二 C_{1-6} 烷氨基。

A 是羰基、硫代羰基或亚甲基，

B 是氧、硫或 NR^6 其中

R^6 是氢、 C_{1-6} 烷基或 C_{3-12} 环烷基、苯基或 COR^7 ，其中

R^7 是 C_{1-6} 烷基，卤代 C_{1-6} 烷基，被下列一个或多个取代基任意取代的苯基，这些取代基是 C_{1-6} 烷基、卤代 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、卤代 C_{1-6} 烷氧基、苯基 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-10} 环烷氧基、卤代 C_{3-10} 环烷氧基、 C_{3-6} 环烷氧基、卤代 C_{3-6} 环烷氧基、 C_{2-6} 链烯氧基、卤代 C_{2-6} 链烯氧基、 C_{2-6} 炔氧基、卤代 C_{2-6} 炔氧基、烷磺酰氧基、卤代烷磺酰氧基、苯基、卤素、氨基、氰基、羟基、硝基、芳氧基、卤代芳氧基、芳氨基、卤代芳氨基、 C_{1-6} 烷氧羰基、卤代 C_{1-6} 烷氧羰基、 C_{1-2} 烷二氧基、 C_{1-6} 烷硫基、卤代 C_{3-6} 环烷基烷氨基、 C_{1-6} 烷氨基、或二 C_{1-6} 烷氨基等； C_{3-6} 环烷基； C_{1-6} 烷氨基或 C_{1-6} 烷氧基。

2. 按权利要求1 的组合物，其中：

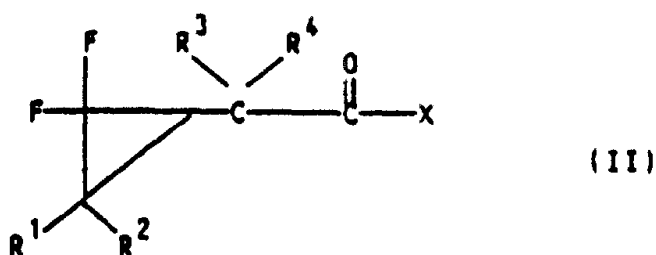
A 是羰基，

B 是氧或NH,

R¹⁻⁴ 是氢和

R⁵ 是氢或C₁₋₂₀烷基、C₁₋₂₀链烯基、C₁₋₂₀炔基、间苯氧基苯基或萘甲基。

3. 在制备式I 化合物中作为中间体的式II 化合物:



其中

R¹⁻⁴ 具有在式I 中所给的定义和X 是OH、Cl或Br。

4. 一种杀虫剂和杀螨剂组合物, 该组合物包括权利要求1 或2 中所要求的化合物与农业上可接受的稀释载体混合。

5. 一种杀虫和杀螨的方法, 该方法包括对虫或螨或它们的所在场所施用有效量的按权利要求1 或2 所要求的化合物。

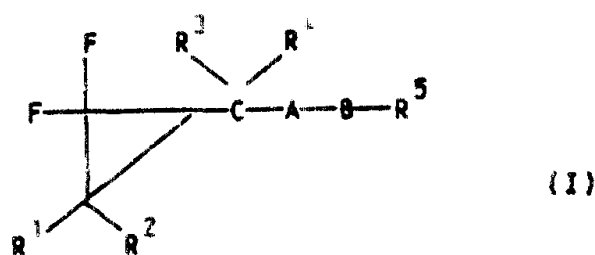
2,2-二氟环丙基乙烷衍生物的制备方法
及其作为杀虫剂的用途

本发明涉及新的2,2-二氟环丙基乙烷衍生物的制备和用于制备其的中间体, 以及其作为杀虫剂尤其作杀昆虫和杀螨的用途。

业已知道环丙烷化合物具有杀螨的特性(USP 3995054)。但这些已知化合物的缺点是其余虫和杀螨的活性不够高。

本发明的目的是提供杀虫和杀螨活性优于已知化合物的新化合物。

现已发现, 下面通式I的2,2-二氟环丙基乙烷衍生物与已知化合物相比表明具有更好的杀虫和杀螨的活性。



其中:

R^{1-4} 可以相同或不同, 它们是氢、 C_{1-6} 烷基或卤素,

R^5 是氢、碱金属或相应等价的二价金属、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 链烯基、 C_{2-20} 炔基、卤代 C_{1-10} 烷基 C_{3-6} 环烷基、 C_{1-3} 烷基- C_{3-6} 环烷基、 C_{3-6} 环烷基- C_{1-6} 烷基、卤代 C_{3-6} 环烷基- C_{1-6} 烷基、

萘烷基、2,3-二氢化茚基、金刚烷基、金刚烷基甲基、二氟环丙基乙氧基 C_{1-10} 烷基、二氟环丙基乙氧基萘烷基、二氟环丙基氧基 C_{1-3} 烷氧基 C_{1-3} 烷基、苯基 C_{1-6} 烷基、苯基 C_{2-6} 链烯基、卤代苄基、 C_{1-4} 烷基苄基、 C_{1-3} 烷氧基苄基 C_{1-6} 烷基、苯氧基苄基、 α -氟基苯氧基苄基、 α - C_{1-3} 烷氧基苄基、乙氧基-(α -三氟甲基)苄基、卤代苄基

(环丙基) C_{1-3} 烷基、卤代苯氧基 C_{1-6} 烷基、萘基 C_{1-6} 烷基、甲噻唑基 C_{1-6} 烷基、三(二氧环丙基甲基羰氧基甲基)甲基、三(C_{4-8} 环烷基)甲锡烷基、可以被下列一个或多个取代基任意取代的芳基, 这些取代基如 C_{1-20} 烷基、卤代 C_{1-6} 烷基、 C_{1-16} 烷氧基、卤代 C_{1-6} 烷氧基、苯基 C_{1-6} 烷基、苯基 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-10} 环烷氧基、卤代 C_{3-10} 环烷氧基、 C_{3-6} 环烷基烷氧基、卤代 C_{3-6} 环烷基烷氧基、 C_{2-6} 链烯氧基、卤代 C_{2-6} 链烯氧基、 C_{2-6} 炔氧基、卤代 C_{2-6} -炔氧基、烷磺酰氧基、烷苯磺酰氧基、卤代烷磺酰氧基、苯基、卤素、氨基、氰基、羟基、硝基、芳氧基、杂芳氧基、卤芳氧基、芳氨基、卤芳氨基、 C_{1-6} 烷氧羰基、 C_{1-6} 烷氧羰甲基、卤代 C_{1-6} 烷氧羰基、 C_{1-2} 烷二氧基、 C_{1-6} 烷硫基、卤代 C_{3-6} 环烷基烷氨基、卤代 C_{3-6} 环烷基烷羰氧基、 C_{1-6} 烷氨基或二 C_{1-6} 烷氨基等, 以及能被卤素、 C_{1-3} 烷基或卤代 C_{1-3} 烷基任意取代的杂芳基或基团 $CONHR^8$, 其中 R^8 是氢、 C_{1-6} 烷基或被下列一个或多个基团任意取代的苯基, 这些取代基如 C_{1-6} 烷基、卤代 C_{1-6} 烷基、 C_{1-16} 烷氧基、卤代 C_{1-16} 烷氧基、苯基 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-10} 环烷氧基、卤代 C_{3-10} 环烷氧基、 C_{3-6} 环烷基烷氧基、卤代 C_{3-6} 环烷基烷氧基、 C_{2-6} 链烯氧基、卤代 C_{2-6} 链烯氧基、 C_{2-6} 炔氧基、卤代 C_{2-6} 炔氧基、烷磺酰氧基、卤代烷磺酰氧基、苯基、卤素、氨基、氰基、羟基、硝基、芳氧基、卤代芳氧基、芳氨基、卤代芳氨基、 C_{1-6} 烷氧羰基、卤代 C_{1-6} 烷氧羰基、 C_{1-2} 烷二氧基、 C_{1-6} 烷硫基、卤代 C_{3-6} 环烷基烷氨基、 C_{1-6} 烷氨基或二 C_{1-6} 烷氨基。

A 是羰基、硫代羰基或亚甲基,

B 是氧、硫或 NR^6 其中

R^6 是氢、 C_{1-6} 烷基或 C_{3-12} 环烷基、苯基或 COR^7 , 其中

R^7 是 C_{1-6} 烷基; 卤代 C_{1-6} 烷基; 被下列一个或多个取代基任意取代的苯基, 这些取代基是 C_{1-6} 烷基、卤代 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烷氧基、卤代 C_{1-6} 烷氧基、苯基 C_{1-6} 烷氧基、 C_{3-10} 环烷氧基、卤代 C_{3-10} 环烷氧基、 C_{3-6}

环烷氧基、卤代 C_{3-6} 环烷氧基、 C_{2-6} 链烯氧基、卤代 C_{2-6} 链烯氧基、 C_{2-6} 炔氧基、卤代 C_{2-6} 炔氧基、烷磺酰氧基、卤代烷磺酰氧基、苯基、卤素、氨基、氰基、羟基、硝基、芳氧基、卤代芳氧基、芳氨基、卤代芳氨基、 C_{1-6} 烷氧羰基、卤代 C_{1-6} 烷氧羰基、 C_{1-2} 烷二氧基、 C_{1-6} 烷硫基、卤代 C_{3-6} 环烷基烷氨基、 C_{1-6} 烷氨基、或二 C_{1-6} 烷氨基等； C_{3-6} 环烷基； C_{1-6} 烷氨基或 C_{1-6} 烷氧基。

“术语”烷基包括直链和支链基团。

“术语”链烯基包括含有一个或多个双键的直链和支链的链烯基。

“术语”炔基包括含有一个或多个三键的直链和支链基团。

“术语”芳基代表一至三个环的芳基，如：苯基、萘基或菲基。

“术语”杂芳基代表含有一个或多个氮、氧或硫原子的并能随意带有稠合苯环的饱和、部分饱和或不饱和的5元或6元环，如吡啶、噻唑或苯并吡喃。

R^5 和 R^6 能随意地同它们相连接的氮原子一起形成饱和或不饱和环，如吗啉代、哌啶子基、吡咯子基、咪唑子基或三唑基。

式I化合物是以旋光性异构体的外消旋混合物形式存在。然而，本发明并不只限于该异构体的混合物，而且还包括本发明化合物的每个单独的异构体。

显示特好活性的通式I的2,2-二氟环丙基乙烷衍生物是那些其中：

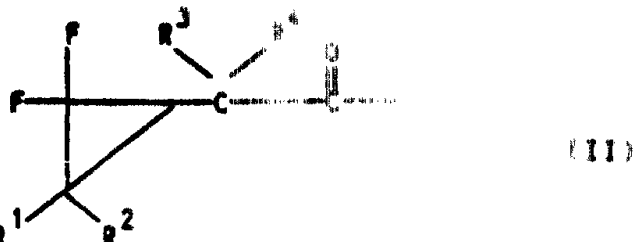
A是羰基，

B是氧或NH，

R^{1-4} 是氢和

R^5 是氢或 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 链烯基、 C_{1-20} 炔基、间苯氧基苯基或萘甲基。

本发明还涉及作为制备式I化合物的中间体的式II化合物：

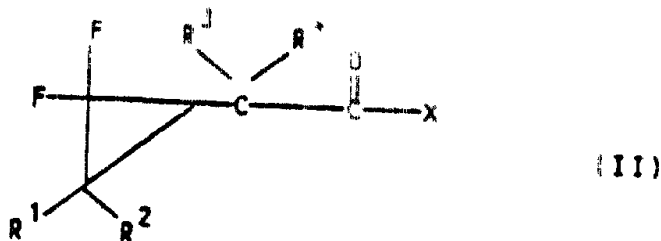


其中 R^{1-4} 具有式I 所给的定义, X是OH、Cl或Br。

该新的中间体特别适于制备其中A 是羰基的式I 化合物。

式I 中A 的羰基的本发明... 氟环丙基乙烷衍生物能用下列各法来制备。

(A) 任意地在溶剂中并在酸接受体存在下, 将通式II 的酰卤与通式III 的醇或胺反应:

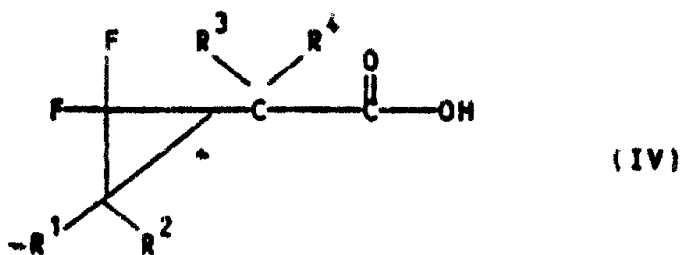


其中 R^{1-4} 具有式I 所给的定义和
X 是氯或溴,



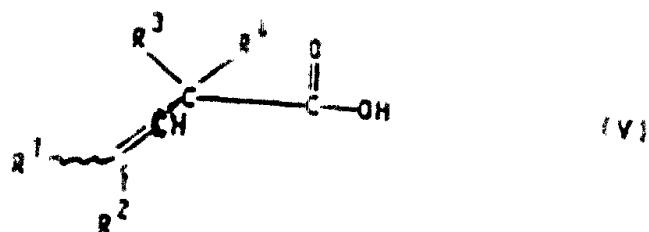
其中B 和 R^5 具有式I 所给的定义, 或

(B) 任意地使用溶剂并在催化剂存在下, 将通式IV 的游离酸与式III 的醇或胺反应:

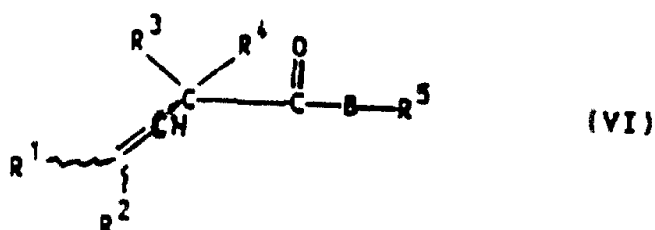


其中 R^{1-4} 具有式I 所给的定义, 或

(C) 任意地在溶剂中，并在催化剂或脱水剂存在下，将通式V的酸与式Ⅷ的醇或胺反应，得到式VI的中间体，再于惰性溶剂中与二氟卡宾反应，



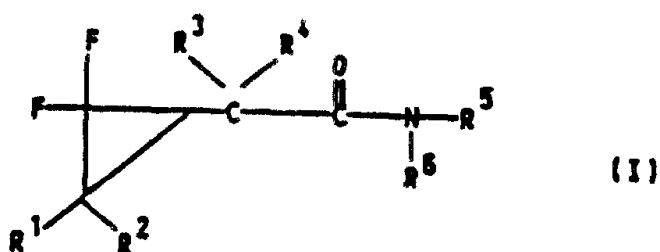
其中R¹⁻⁴具有式I所给定义，



其中B和R¹⁻⁵具有式I所给定义。

或者当式I中A是亚甲基和B是NR⁶时的本发明2,2-二氟环丙乙烷衍生物可通过下列各法制备。

(D) 任意地在溶剂中，并在催化剂存在下，将特殊的式I酰胺与还原剂反应：

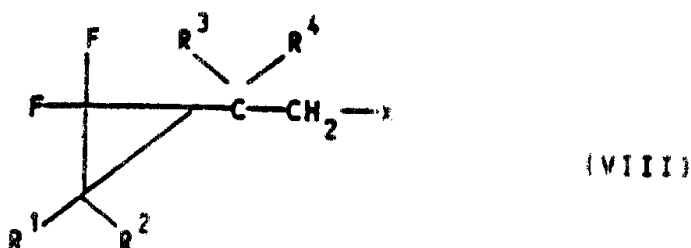


其中R¹⁻⁶具有式I所给定义。或

(E) 在碱存在下，任意地使用溶剂，将通式VII的胺与式VIII的卤化物反应：

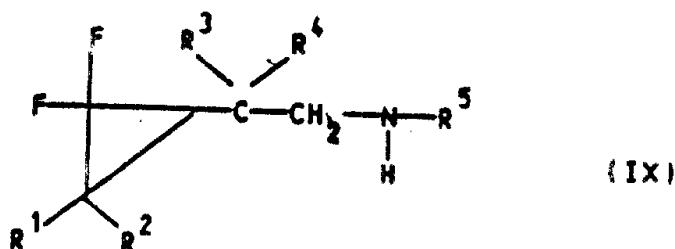


其中 R^5 和 R^6 具有式I所给定义。



其中 R^{1-4} 具有式I所给定义，X是氯或溴。或

(F) 在酸接受体存在下，任意使用溶剂，将通式IX化合物（按(D)或(E)的反应改变制得）与通式X的酰卤反应：



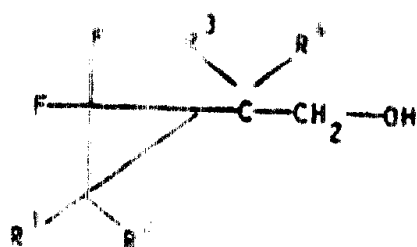
其中 R^{1-5} 具有式I所给定义。



其中 R^6 具有式I所给定义，X是氯或溴。

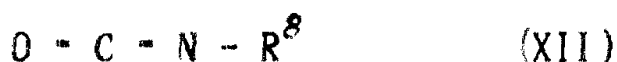
或当式I中B是氧的本发明2,2-二氟环丙乙烷衍生物能用下法制备：

(G) 在催化剂存在下任意地使用溶剂，将通式XI的醇与通式XII的异氰酸酯反应，并任意地再接已知方法，将外消旋混合物转化成旋光性异构体。



(XI)

其中 R^{1-4} 具有式I所给定的定义。



其中 R^6 具有式I所给定的定义。

常规的碱性物料适用于各种反应(A)或(F)中作为酸接受体,尤其是脂族的、芳族的和杂环胺如:三乙胺、二甲胺、哌啶、二甲苯胺、二甲苄胺、吡啶和二甲氨基吡啶或无机碱如:氧化物、氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐以及碱的醇化物和碱土金属醇化物如氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠和碳酸钾。

适宜的溶剂是前面提到的酸接受体本身或惰性溶剂或这些混合物。实例包括能任意被氢化的脂族、脂环族和芳族烃如:己烷、环己烷、石油醚、苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、三氯乙烷和氯苯;醚类如乙醚、甲乙醚、二异丙醚、二丁醚、二噁烷和四氢呋喃;酮类如丙酮、甲乙酮、甲基异丙基酮和甲基异丁基酮;腈类如乙腈、丙腈和苄腈;酯类如乙酸乙酯和乙酸戊酯;酰胺类如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺;以及砜和亚砜如二甲亚砜和环丁砜。

反应能在一个大的温度范围内进行,通常在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 至反应混合物的沸点温度之间,最好在 20 与 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 之间进行。

反应能在常压、高压或减压情况下进行。

适用于进行各种B反应的催化剂包括强酸如硫酸、氢卤酸、磺酸和酸性离子交换剂。如能从反应混合物中除去水或式I的酯,将对反应是有利的,如通过共沸蒸馏或通过将与硫酸或氢卤酸结合的方法。

各种B反应能与各种A反应相似的温度和压力条件并在相同的溶

剂或其混合物中进行。

为制备用于各种C反应的中间体化合物VI，能使用各种B反应中举出所相同的酸催化剂和惰性溶剂。通过三苯膦和偶氮二羧酸酯结合剂结合水是特别适用于酯化(Synthesis 1981 1)。采用经典的脱水剂也适用于酯化如浓硫酸、无机酸的无水盐如：硫酸镁或氯化钙，碳化二亚胺如二环己基碳二亚胺以及沸石。然而，卡宾反应最好在醚中进行，如：二甘醇二甲醚，三甘醇二甲醚或四甘醇二甲醚。二氟卡宾的制备可按技术文献中的已知方法进行(Burton and Hahnfeld, Fluorine Chem. Rev. 8 (1977), 199 ff)。适于生成二氟卡宾的物质例如是氯代二氟乙酸碱金属盐如：氯代二氟乙酸钠，卤代二氟烃类如：氯代二氟甲烷，有机锡化合物类如三甲基(三氟甲基)锡，有机汞化合物类如苯基(三氟甲基)汞，和有机磷化合物如三(三氟甲基)二氟磷和三苯基(溴代二氟甲基)溴化磷。

各种D反应能在与各种A反应的相似温度和压力条件下，并在相同溶剂或其混合物中进行。

适于进行各种D反应的试剂的例子有在有二氯化钴、乙酸或三氟乙酸的存在下的氢化铝锂、硼或硼氢化钠。

各种E反应能在与各种A反应的相似温度和压力条件下，并在相同溶剂或其混合物中进行。

适于进行各种E反应的碱的例子有碳酸钾，氢氧化钾，氢氧化钠或叔丁酸钾。

各种G反应能在与各种A反应的相似温度和压力条件下，并在相同溶剂或其混合物中进行。

制备本发明的旋光异构体能按常规方法进行，例如将式II化合物用手性试剂如旋光性胺或旋光性醇进行处理，再用物理方法如：重结晶，蒸馏或快速色谱法分离非对映体而以此获得(Tetrahedron 33, 2725

(1977))。接着通过酸或碱催化水解裂开得到式IV游离酸的旋光异构体，然后通过各种B方法能转化成本发明的化合物。

此外，从合成得到的通式I的旋光异构体混合物能用手性静止相如环糊精、淀粉或结合于聚合物的旋光性氨基酸的色谱法分离成对映体(Angew.chem.92,14(1980))。

通过上述方法制备的本发明化合物能按常规方法如：在常压或减压下用溶剂进行蒸馏，用水沉淀或萃取而从反应混合物中分离。

通常用薄层色谱法纯化，分级蒸馏或重结晶能达到较高纯度的化合物。

一般地说，本发明的化合物几乎是无色和无味的粘性油或结晶体，它们几乎不溶于水，微溶于脂肪烃如：石油醚、己烷、戊烷和环己烷，并易溶于氯代烃如：氯仿、二氯甲烷和四氯化碳、芳烃如：苯、甲苯和二甲苯，醚类如乙醚、四氢呋喃和二噁烷，腈类如乙腈，醇类如甲醇和乙醇，酰胺类如二甲基甲酰胺以及砜类如二甲亚砜。

式X的酰卤、式V的酸、式III和式IV的醇和胺，以及式XII的异氰酸酯均是已知的或能用已知方法制备的。

式II的酰卤、式VIII的卤化物以及式XI的醇能用已知方法制备。

本发明的化合物具有良好的杀虫活性和特别好的杀螨活性，因此对本领域现状作了有价值的改性。基于本发明的化合物具有杀各种未成熟的节肢动物的活性，它们不仅能用于杀谷物中的害虫，还能杀人类和家畜的寄生物。本发明化合物的特别主要活性是能杀那些对其它物质产生耐药性的寄生物。由于本发明的化合物能被植物吸取，故它们也能施用于土壤，从而能用于那些不能直接处理的植物部位。

本发明的化合物能杀的昆虫和螨及包括动物外寄生物的实例如：小菜蛾、粘虫、棉铃虫和大菜粉蝶；双翅目如：家蝇、地中海实蝇、甘兰根花蝇、丝光绿蝇和aegypti蚊；同翅亚目包括蚜科如：修尾蚜和稻褐

飞虱，鞘翅目如：辣根猿叶虫、野棉象、墨西哥豆虫甲和南瓜十二星叶甲（叶甲属如瓜十一星叶甲）；直翅目如德国小蠊；蛛如微小牛蛛和虱如 *Dammalinie bovis* 和牛虱虱，以及噬螨瓢虫和棉红蜘蛛和苹果红蜘蛛。

在100 ml组合物中，作为活性物质的本发明的化合物的浓度为0.0005-5%，最好是0.001-1%（以克计算）。

本发明的化合物能单独使用或以彼此的混合物形式，或以与另外的杀虫剂相混合的形式使用。根据需要产生的效果，能任意地加入其它的植物保护剂或杀虫剂组合物如杀虫剂、杀螨剂或杀真菌剂。例如加入合适的辅助剂如有机溶剂、湿润剂和油，在作用的强度和速度方面能达到改进。加入这些添加剂可使得剂量减小。

合适的配伍混合物还可包括磷脂类如下列一组：卵磷脂、氢化卵磷脂、磷脂酰乙醇胺、N-酰基-磷脂酰乙醇胺、磷脂酰肌醇、磷脂酰丝氨酸、溶血卵磷脂或磷脂酰甘油。

上述示明的活性成分或其混合物能适当地与液体添加剂和/或固体载体和/或稀释剂以及任意地与粘结剂、湿润剂、乳化剂和/或分散辅助剂一起以粉末、粉剂、颗粒、溶液、乳剂或悬浮液的形式使用。

合适的液体载体例如是脂族和芳族烃类如苯、甲苯、二甲苯、环己酮、异佛尔酮、二甲亚砷、二甲基甲酰胺，其它矿物油馏分和植物油。

合适的固体载体包括矿物土如：天然砂土、硅胶、滑石、高岭土、attapulgitite、石灰石、硅酸和植物产品如面粉。

下列物质能用作表面活性剂如：木素磺化钙、聚氧乙烯烷基苯基醚、萘磺酸及其盐、酚磺酸及其盐、甲醛缩合物、脂肪族醇硫酸酯、以及取代的苯磺酸及其盐。

例如从下列组分制备配方。

A. 可湿性粉末

20% (重量) 活性成分

- 35%(重量) 膨润土
- 8%(重量) 木素磺化钙
- 2%(重量) N-甲基-N-油牛磺酸钠盐
- 25%(重量) 硅酸

B. 浆料

- 45%(重量) 活性成分
- 5%(重量) 铝硅酸钠
- 15%(重量) 十六烷基聚乙二醇醚与8摩尔环氧乙烷
- 2% 锭子油
- 10% 聚乙烯乙二醇
- 23分 水

C. 可乳化的浓缩物

- 20%(重量) 活性成分
- 75%(重量) 异佛尔酮
- 5%(重量) 基于N-甲基-N-油牛磺酸钠盐和木素磺化钙的混合物

下列实施例用于说明本发明化合物的制备。

实施例1

2-(2,2-二氯环丙基)乙酸苄酯

将80g (454 mmol) 3-丁酸苄酯溶于二亚乙基乙二醇二甲醚(二甘醇二甲醚)(250 ml)与138 g (908 mmol) 氯代二氯乙酸钠溶于250 ml二甘醇二甲醚的溶液在165 °C反应4小时,然后将混合物在165 °C搅拌1小时,冷却。除去氯化钠沉淀物并用100 ml二甘醇二甲醚洗涤。真空(35 °C, 油泵)浓缩滤液。残余物用500 ml乙醚处理,萃取物每次用100 ml的水洗二次,硫酸镁干燥。蒸发后,残余物用油泵,于真空在刺状柱上进行分馏,通过薄层色谱法(己烷 乙酸乙酯-1:1)分析样品(Rf=0.64)。

产量:82.4 g(理论量的80%)

b.p.0.005:90℃

n_D^{20} :1.4783

制备起始物

3-丁酸苄酯

将138 g(535 mmol) 三苯膦和84 ml(812 mmol) 苄醇滴加至溶于500 ml 乙醚和87 ml(535 mmol) 偶氮二羧酸乙酯的46g(535 mmol)3-丁酸中, 混合物搅拌7 小时后放置过夜。蒸发溶剂后, 残余物通过柱色谱法(硅胶、己烷/ 乙酸乙酯-95:5)纯化, 用薄层色谱法(己烷: 乙酸乙酯-1:1) 分析样品(Rf=0.61)。

产量:83.5 g(理论量的88%)

n_D^{20} :1.5084

实施例2

2,2-二氟环丙基乙酸

用冰浴冷却, 将142.3 g(630 mmol)2-(2,2- 二氟环丙基) 乙酸苄酯滴加至35.2 g(630mmol) 氢氧化钾的360 ml 甲醇溶液里, 混合物在室温搅拌3 小时。然后在旋转汽化器上浓缩, 分离沉淀的钾盐并用乙醚洗涤三次, 该盐溶于150 ml 水中, 用54 ml 浓硫酸酸化溶液, 然后每次以200 ml 乙酸乙酯萃取共三次。乙酸乙酯相用水洗二次, 硫酸镁干燥, 在常压下40℃ 浓缩。然后在真空(17 毫巴) 分馏, 通过薄层色谱法分析(二氟甲烷: 甲醇-95:5)(Rf=0.20)。

产量:82 g(理论量的96%)

b.p. :99-100 °C

实施例3

2-(2,2- 二氟环丙基) 乙酸十四烷基酯

2.08 g(9.7 mmol)1-十四烷基醇的20 ml 四氢呋喃(THF) 溶液用

200 mg 4-二甲氨基吡啶(DMAP)和1.35 ml (9.7 mmol) 三乙胺处理并冷却至0 °C。在0-5 °C滴加1.5 g (9.7 mmol) 2-(2,2-二氟环丙基) 乙酰氯的10 ml 四氢呋喃溶液。然后将混合物在室温搅拌2 小时, 分离沉淀的盐酸三乙胺, 减压浓缩溶液, 残余物溶于50 ml 乙醚, 用10 ml 水、10% 苛性苏打和水轮换洗涤至中性后, 该醚液用硫酸镁干燥并在200 毫巴- 压力下蒸发。残余物在油泵真空下蒸馏。

产量: 2.2 g (理论量的68%)

b.p. (200毫巴): 110 °C

制备起始物

2-(2,2- 二氟环丙基) 乙酰氯

39.8 g (0.29 mmol) 2,2- 二氟环丙基乙酸和38.5 ml (0.53 mmol) 亚硫酸氯的混合物在回流情况下加热5 小时, 蒸去过量的亚硫酸氯, 残余物于真空蒸馏。

产量: 43 g (理论量的95%)

b.p. (200毫巴): 94 °C

实施例4

4'- 氯-2-(2,2-二氟环丙基)N- 乙酰苯胺

将15.3 g (120 mmol) 4- 氯苯胺, 18.4 ml (132 mmol) 三乙胺和50mg 二甲氨基吡啶溶于150 ml 四氢呋喃, 在冰浴冷却下, 用18.6 g (120mmol) 2-(2,2- 二氟环丙基) 乙酰氯处理。混合物在室温搅拌2 小时, 倾入1000 ml 水中, 分离沉淀的结晶物, 用少量盐酸洗涤并于真空干燥(200 毫巴)。用薄层色谱法分析样品(二氯甲烷: 甲醇-95:5)(Rf-0.62)。

产量: 25.8 g (理论量的87%)

m.p. 111-112 °C

实施例5

4'- 氯-N-[2-(2,2- 二氟环丙基) 乙基] 苯胺

4.9 g (20 mmol) 4'-氯-2-(2,2-二氟环丙基)乙腈溶于75 ml 四氢呋喃(THF)中,用60 ml (60 mmol)的1 摩尔甲磺烷的四氢呋喃溶液处理。7 小时后,用碳酸钾进行分解并用乙醚萃取,真空蒸发后,于油泵真空干燥(200毫巴),通过柱色谱法(硅胶,己烷:乙酸乙酯-95:5)。用薄层色谱法(己烷:乙酸乙酯-8:2)分析样品(Rf-0.40)。

产量:4.6 g(理论量的100%)

n_D^{20} :1.5307

实施例6

4'-氯-N-[2-(2,2-二氟环丙基)乙基]氯乙酰苯胺

将2.4 g (21 mmol)氯乙酰氯溶于5 ml四氢呋喃,在0 °C将其滴加至4.5 g (19 mmol) 4'-氯-N-[2-(2,2-二氟环丙基)乙基]苯胺,2.9 ml (21 mmol) 三乙胺和400 mg二甲氨基吡啶的100 ml四氢呋喃溶液中,混合物在室温搅拌2 小时。分离沉淀的结晶物,真空(约200 毫巴)浓缩溶液,残余物通过柱色谱法(硅胶,己烷/乙酸乙酯-95:5)纯化。用薄层色谱法分析样品(己烷:乙酸乙酯-9:1),(Rf-0.14)

产量:4.1 g(理论量的70%)

n_D^{20} :1.5310

实施例7

3,4-二氯苯基氨基甲酸2-(2,2-二氟环丙基)乙酯

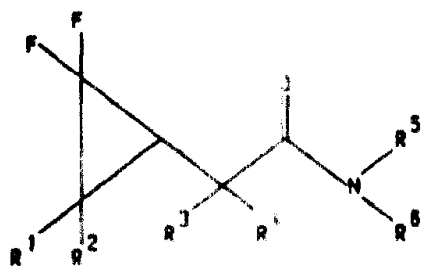
将2 g (16 mmol) 2-(2,2-二氟环丙基)乙醇溶于5 ml四氢呋喃(THF),用3 g (16 mmol)异氰酸3,4-二氯苯酯处理,于室温反应6 小时后,混合物于真空浓缩,残余物从环己烷重结晶,用薄层色谱法分析样品(己烷:乙酸乙酯-1:1)(Rf-0.54)。

产量:3.2 g(理论量的100%)

m.p. 89-90 °C

按相似方法可以制得下列化合物:

通式



$R^1, R^2, R^3, R^4 = H$

实施例号

R^5

R^6


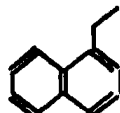

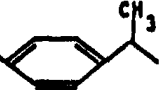
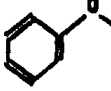
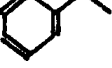
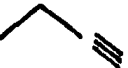

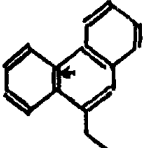
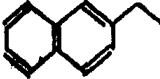
物理常数

n_D^{20}

m.p.

b.p.

实施例号	R^5	R^6	n_D^{20}	m.p.	b.p.
8		$-C_2H_5$	1,5087		
9		$-C_2H_5$	1,5118		
10		$-C_2H_5$	1,5134		
38		H		79-80	
39		H		95-96	
47	$-(CH_2)_5-$		1,4634		
48	$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$		1,4659		

实施例号	R ³	R ⁶	物理常数	
			n_D^{20}	m.p. b.p.
49		$C_{12}H_{25}$	1.5029	
50		$-C_{18}H_{33}$		66-69 °C
51		$-C_{18}H_{37}$		73-75 °C
52				100-102 °C
53			1.5208	
54				
55				56-57 °C
56		$-OEt$		157-158 °C
57				172-173 °C
58				

实施例号

R³

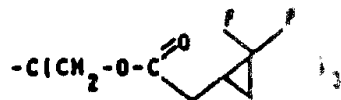
R⁴

物理常数

m.p.

D.P.

59



H

60



H

61



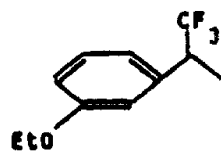
H

62



H

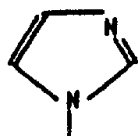
63



H

85 °C

64



H

65



H

66

-H

H

实施例号

R²

R¹

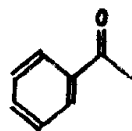
物理常数

m.p.

m.p.

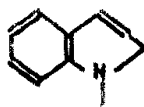
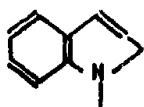
b.p.

67



H

68



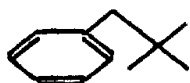
69



H

50 °C

70



H

84-85 °C

71

1-Adamantyl

H

72

-C₅H₁₁

-C₅H₁₁

73



H

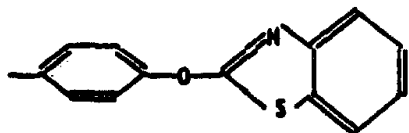
58-59 °C

74



H

75



H

实施例号

n⁵

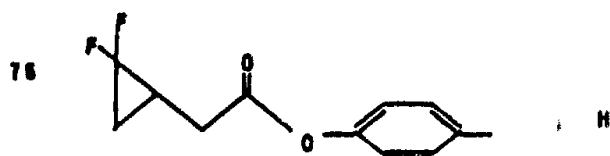
n⁶

物理常数

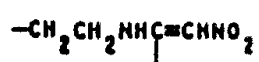
n_D²⁰

m.p.

b.p.

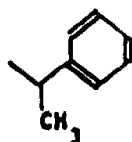


90



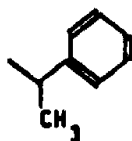
173,2 °C

100



R_f = 0,40 (Hex/EE = 1/1)

109

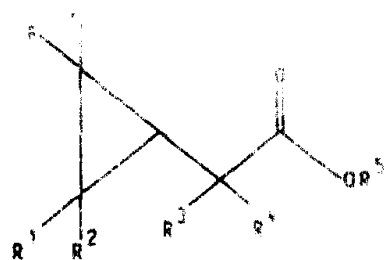


R_f = 0,33 (Hex/EE = 1/1)

Hex • 己烷

EE • 二乙基乙基

通式



$R^1, R^2, R^3, R^4 = H$

实施例号

R^5

物理常数

d_4^{20}

g./ml.

b.p.

11	$-C_{16}H_{33}$		131/0,02 毫巴
12		1,5198	120/0,02 毫巴
13	$-CH_2CH_2CH(CF_2)CH_2$	1,4053	
14			135/0,02 毫巴
15		1,5331	
16		1,5457	

实施例号

R⁵

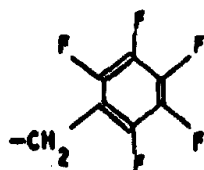
物理常数
n_D²⁰ m.p. b.p.

17



93 °C

18



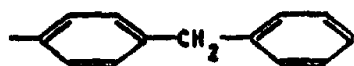
1,4350

77



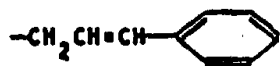
73,6 °C

78



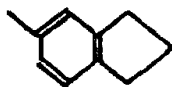
1,5331

79



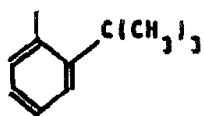
1,5125

80



1,5017

81



1,4868

C

实施例号

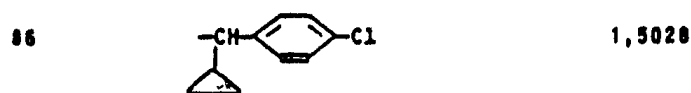
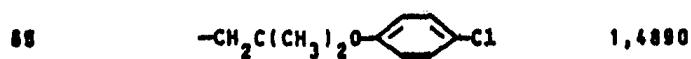
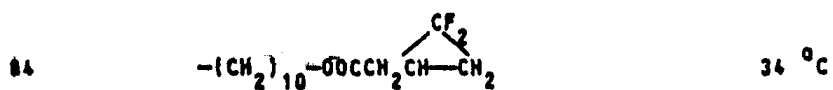
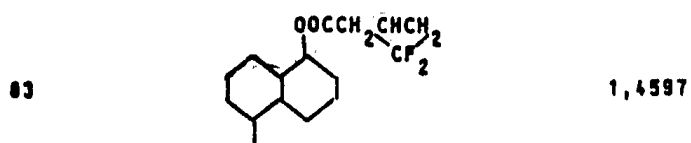
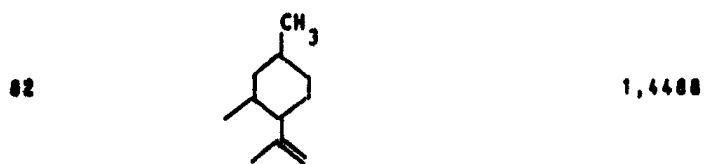
n_D²⁰

n_D²⁰

物理常数

m.p.

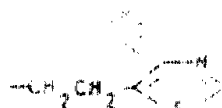
b.p.



实施例号

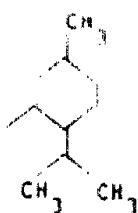
物理常数
 n_D^{20} m.p. b.p.

89



1,4858

91



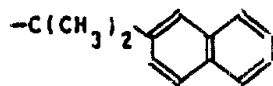
1,4413

92

Adamantanylmethyl

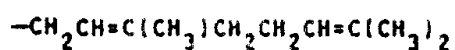
1,4776

93



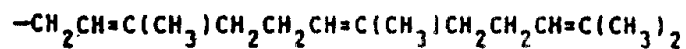
1,5389

94



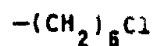
1,4549

95



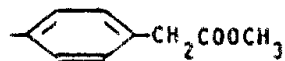
1,4686

96



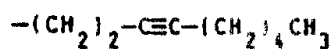
1,4390

97



1,4873

98



1,4396

实施例号

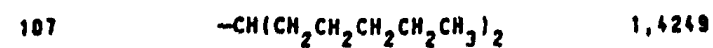
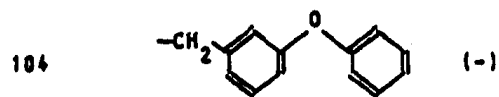
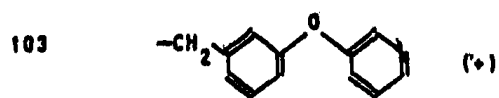
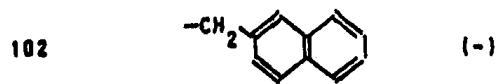
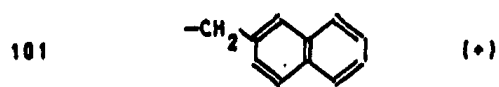
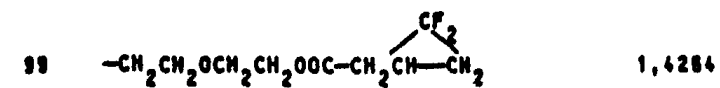
R⁵

n_D²⁰

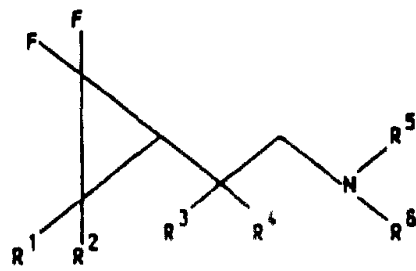
物理常数

m.p.

b.p.



通式



$R^1, R^2, R^3, R^4 = H$

实施例号

R^5

R^6

物理常数

n_D^{20}

m.p.

b.p.

19			1,5628		
20			1,5236		
21			1,5378		
22			1,5676		
23			1,5437		
24		-CONHCH ₃		92-93 °C	
25		-COOCH ₃	1,5075		

实施例号

R⁵

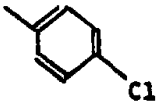
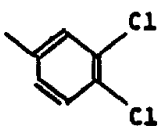
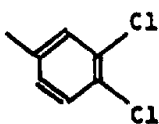
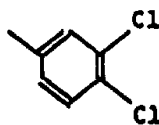
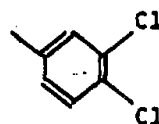
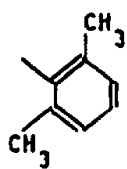
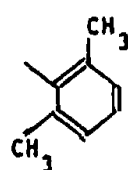
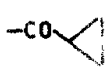
R⁶

物理常数

n_D^{20}

m.p.

b.p.

26		-COOCH(CH ₃) ₂	1,4944		
27		-CONHCH ₃	1,5236	72-73 °C	
28		-COOCH ₃	1,5220		
29		-COOCH(CH ₃) ₂	1,5063		
30		-COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,5080		
31		-COCH ₂ Cl	1,5337		
32		-CO 	1,5278		

实施例号

R³

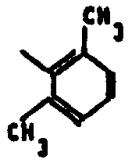
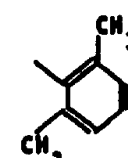
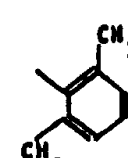
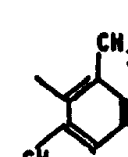
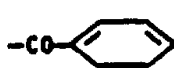
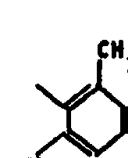
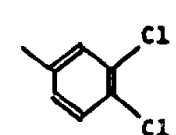
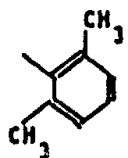
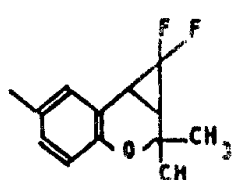
R⁶

物理常数

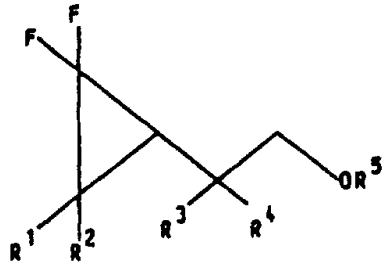
n_D²⁰

m.p.

b.p.

33		-COOCH ₃	1,5120		
34		-COOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,5965		
35		-COOCH ₂ CH(CH ₃) ₂	1,4963		
36		-CO- 	1,5470		
37		-CONHCH ₃		80-81 °C	
40		H	1,5438		
41		H	1,5014		
42		H	1,5110		

通式



$R^1, R^2, R^3, R^4 = H$

实施例号

R^5

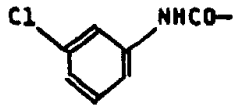
物理常数

n_D^{20}

m.p.

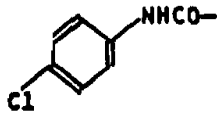
b.p.

43



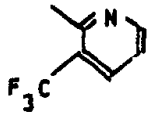
54-55 °C

44



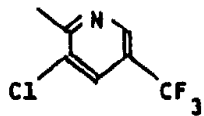
64-65 °C

45



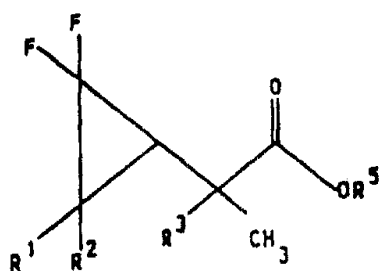
1,4378

46



1,4546

通式



$R^1, R^2, R^3 = H$

实施例号

R^5

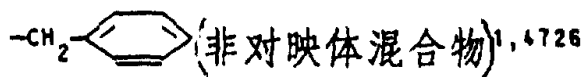
物理常数

n_D^{20}

m.p.

b.p.

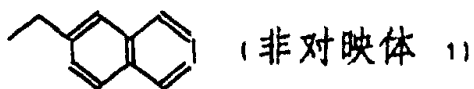
112



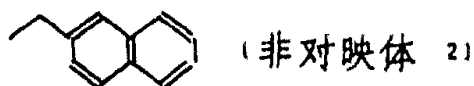
113



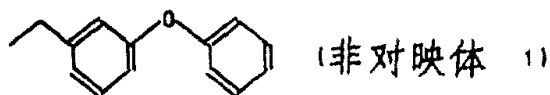
114



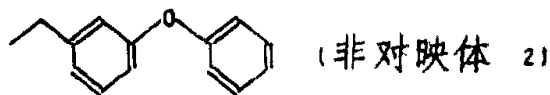
115



116



117



118



119



用途实施例A

在杀活动期2 斑点螨(棉红蜘蛛),治疗大田豆的叶方面的治疗活性
(*Phaseolus vulgaris nanus* Aschers.)

将大田豆籽苗置于温室生长,直至其主叶全部生成后,用一片被棉红蜘蛛感染的叶子覆盖。一天后,除去该叶片,用含0.1%(活性成分的水剂)喷洒植物直至湿透。在22-24 °C 7 天后,测定在处理和未经处理的植物上活动期棉红蜘蛛的数目,从而用Abbott's方法计算该治疗活性。

本发明实施例1-5、7-18、20-22、24、25、27、28、34、38、40、43、44和46的化合物有80-100%的活性。

用途实施例B

在杀2 斑点螨(棉红蜘蛛)的卵治疗大田豆的叶方面的治疗活性
(*Phaseolus vulgaris nanus* Aschers)

将大田豆籽苗置于温室生长,直至主叶全部生成,然后用雌性棉红蜘蛛成虫处理。一天后,用含0.1%活性成分的水剂喷洒于已产虫卵的植物上,在22-24 °C 经7 天后,测定处理过和未经处理的植物上所死亡的虫卵数,从而用Abbott's方法计算治疗活性。

本发明实施例1-4、7-22、24、25、27、28、34、38、40-44 和46的化合物有80-100%的活性。

用途实施例C

在杀褐稻-hoppers(稻褐飞虱)幼虫预防治疗叶子方面的活性

将稻谷籽苗(每盒约15棵)置于温室中生长,直至其第三片叶生成,然后用含0.1%活性物质的水剂喷洒直至湿透。当喷洒的叶子干燥后,在每个盆上放置一个透明的圆筒,在每盆引进30个褐色rice-hopper 成虫(稻褐飞虱)。于温室在26°C 2 天后,测定hopper的死亡数,通过与保持未处理的对照盆相比较,用Abbott's方法计算活性。

本发明实施例4、5、9、17、21、26、28、29、32、34-36、40

和41的化合物具有80-100% 的活性。

用途实施例D

在杀褐豆蚜(蚕豆蚜)治疗蚕豆(*Vicia fabae* L.)方面的治疗活性
将每盆一株植物的蚕豆籽苗(*Vicia fabae*)置于温室生长至约6 cm。然后用黑豆蚜虫(蚕豆蚜)培养物覆盖植物,当每株植物繁殖100至200个虫后,将它们分别用0.1%浓度的各种活性成分水剂喷洒直至湿透,仍留在约24°C温室内。2天后,调查死亡蚜虫数。通过与保持未处理的对照盆相比较,用Abbott's方法计算活性。

本发明实施例的1、4和18化合物具有80-100%活性。

用途实施例E

杀小菜蛾幼虫(*Plutella xylostella*)的活性

将本发明化合物配制成0.1%浓度的含水乳剂,然后将其喷洒在置于聚苯乙烯的倍替氏培养皿中的Kohlrabi叶上(*Brassica oleracea* var. *gongylodes*),每平方厘米喷洒4 mg。当喷洒表面干燥后,在每个倍替氏培养皿中放置10个小菜蛾幼虫(*Plutella xylostella*),幼虫在这密闭的培养皿中受处理的食物影响2天。2天后幼虫死亡率的百分数表明活性强度。

实施例17和28的化合物表明有80-100%活性。

用途实施例F

杀南瓜十一星叶甲(瓜十一星叶甲)的卵和幼虫的活性

将本发明的化合物配制成0.1%浓度的含水乳剂。在聚苯乙烯倍替氏培养皿中的土壤里含有玉米籽苗(每个皿中放1粒籽苗)和约50个南瓜十二星叶甲(瓜十一星叶甲)虫卵,用上述乳剂喷洒(每平方厘米喷洒4 mg),在提供日光条件下将密闭的培养皿于25°C放置4天。

判断活性的标准是在试验结束时观察虫卵死亡或重新孵化为幼虫。

实施例35、40和45的化合物表明有100%的活性。

用途实施例G

杀妊娠的雌性螨(微小牛螨-Paquera strain)的活性

将5个成熟的雌性牛螨编为一组,浸入含有湿润剂的试验化合物分散的水-丙酮溶剂中10分钟,干燥,然后将它们单个地放入分隔的塑料容器内保持25℃及>80%的相对湿度,直至能测定螨的死亡或通过幸存的螨测定其产卵的生殖力和生存力为止。然后记录对于总的再生量的减少百分数并与对照组比较(就是指成虫死亡率、降低生殖力和虫卵死亡率的合并效应)。对照组给出的再生量减少百分数为<5%,而实施例1、3、14、15、16和18的化合物在浓度 $\leq 500 \text{ mg/l}$ 时,给出的再生量减少百分数至少为50%。